

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

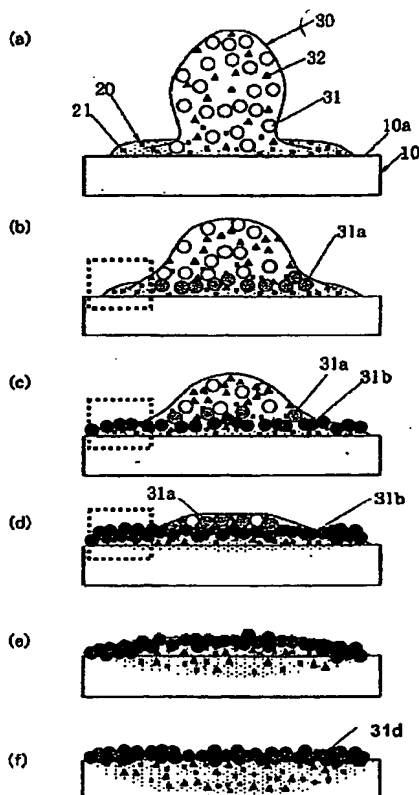
(10) 国際公開番号
WO 2004/037546 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/00, B41J 2/01 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013603 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中澤 広一郎 (NAKAZAWA, Koichiro) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 城田 勝浩 (SHIROTA, Katsuhrio) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003年10月24日 (24.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 富士ビル602号 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ:
特願 2002-311468
2002年10月25日 (25.10.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF INK JET RECORDING AND RECORDED MATTER

(54) 発明の名称: インクジェット記録方法および記録物



(57) Abstract: A method of ink jet recording which realizes striking enhancement of color formation performance without detriment to fixing property while attaining improvement with respect to bleeding, and which resolves the problem of strike-through of color ink on recording medium, enabling high-speed printing. In particular, a method of recording through application of a reaction liquid containing a polyvalent metal salt followed by application of a pigment ink having a surface tension lower than that of the reaction liquid, comprising the step of bringing the reaction liquid into contact with the pigment ink on an upper surface of recording medium and the step of forming a film-shaped aggregate material constituted of an assembly of aggregates at interfaces where the reaction liquid has been brought into contact with the pigment ink.

(57) 要約: プリーディングを改善しつつ、定着性を損なうことなく大幅に発色性を向上させ、また、記録媒体における着色インクの裏抜けの課題も満足し、且つ高速印字できるインクジェット記録方法を提供すること。多価金属塩を含む反応液を付与した後に、当該反応液の表面張力よりも低い表面張力を有する顔料インクを付与して記録を行う記録方法であって、前記記録媒体の上面で前記反応液と前記顔料インクを接触させる工程と、前記反応液と前記顔料インクとが接触した界面にて、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程と、を有する。

WO 2004/037546 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

インクジェット記録方法および記録物

5

技術分野

本発明は、インクジェット記録方法および記録物、とりわけ普通紙を代表とするようなインク成分を吸収する繊維のある記録媒体に対して高画質なカラー画像が得られるインクジェット記録方法および記録物に関する。

10

背景技術

インクジェット記録方法は、記録液（インク）の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて記録を行うものである。吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度及び高品質の画像を高速で記録できる（特公昭61-59911、特公昭61-59912、特公昭61-59914）。

15

20

しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止や目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有したものが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、インクが記録紙の内部に浸透してしまい、十分な画像濃度が得られなかったり、記録媒体（記録紙）表面の填料やサイズ剤の不均一な分布によるとと思われる画像濃度の不均一が生じたりした。

25

また、特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが、定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界の部分では、色が滲んだり、不均一に混じり合って（以下ブリーディングという）満足すべき画像

が得られなかった。

ブリーディングを改善する手段の一つとして、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加するインクを用いることが開示されている（特開昭 5 5 - 6 5 2 6 9）。しかし、前者の方法では、インクの記録紙への浸透性が向
5 上し、ブリーディングはある程度抑えられるものの、インクの着色剤が記録紙の奥深くまで浸透してしまうため、画像濃度が低下したり、画像の鮮明性が低下したり、記録媒体の裏面に画像が裏抜けて見える等の不都合があった。また、記録紙表面に対する濡れ性が向上するためインクが広がり易く、解像性の低下をきたしたり、滲みが発生したりして好ましくないものであった。

10 更に、記録インクの噴射に先立って記録紙上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が開示されている。例えば、記録媒体上に予めカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のポリマーの溶液を噴射してから印字する方法が提案されている（特開昭 5 6 - 8 9 5 9 5）が、ブリーディングは改善されるものの、溶液自体の乾燥性が悪く、定着性が低く
15 なる問題が懸念される。

そしてこれを改善するために、1分子当り2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有したインクを記録する方法（特開昭 6 3 - 2 9 9 7 1）が、また、コハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後、インクを記録する方法（特開昭 6 4 - 9 2 7 9）が、
20 更に染料を不溶化する液体を記録前に付着させる方法が開示されている（特開昭 6 4 - 6 3 1 8 5）。

しかし、前記何れの場合においてもブリーディングはある程度抑えられるものの、記録媒体内に反応液が浸透して、記録媒体中に存在且つ媒体表面からなくなった後に着色インクを付与するため、殆どの反応は記録媒体中で起こるために発色性が向上しない問題と、記録媒体の裏面で着色剤が視認される裏抜けの問題があった。

25

以上のように反応液が記録媒体上にあるときにインクと反応させると定着性が悪く、反応液が記録媒体中にあるときにインクと反応させると発色性が悪い問題が懸念されている。

5 また、多価金属イオンとカルボキシル基の反応を利用してブリーディングを防止する提案がなされている（特開平５－２０２３２８）。この場合においては、多価金属インクとカルボキシル基の反応によってブリーディングは効果的に抑えられているものの、多価金属イオンを含有した液体を記録媒体に含浸させてから着色インクと反応させるために、着色インクが記録媒体に対して浸透性が高い場合は、発色性の低下及び裏抜けの問題が懸念される。よって、この提案
10 はブリード防止に対しては高い効果が得られるが、発色性の視点に乏しく高発色化への課題が残されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

15 以上、述べてきたように、ブリーディングを改善する手段の一つとして、着色インクと反応液を用いた提案が種々されている。その中で多価金属インクとカルボキシル基の反応によるブリーディング防止は効果的であるが、ブリーディングを防止した上で、高発色性を得る提案がなされていないのが現状である。

20 本発明は、この点を鑑みてなされたものであり、その目的は、ブリーディングを改善しつつ、定着性を損なうことなく大幅に発色性を向上させ、また、記録媒体における着色インクの裏抜けの課題も満足したインクジェット記録方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、普通紙のような複数の繊維を含む記録媒体に、高発色性の画像が形成されてなる記録物を得ることである。

25 課題を解決するための手段

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明に係る一態様は、

多価金属塩を含む反応液を付与した後に、当該反応液の表面張力よりも低い表面張力を有する顔料インクを付与して記録を行う記録方法であって、前記記録媒体の上面で前記反応液と前記顔料インクを接触させる工程と、前記反応液と前記顔料インクとが接触した界面にて、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程と、を有することを特徴とする記録方法である。

また、本発明に係る別の態様として下記に示すものがある。

1. 顔料インクと、当該顔料インクよりも高い表面張力を有し且つ当該顔料インクを凝集させる多価金属塩を含む反応液とを用いて記録媒体に記録を行う記録方法であって、

10 前記反応液を前記記録媒体に付与する工程と、
前記記録媒体の上面にて液状で存在している反応液に前記顔料インクを接触させるよう、前記顔料インクを前記記録媒体に付与する工程と
を有することを特徴とする記録方法。

15 2. 多価金属塩および界面活性剤を含む反応液を記録媒体に付与してから、当該反応液の界面活性剤の含有率よりも高い含有率で界面活性剤を含む顔料インクを付与することで前記記録媒体に記録を行う記録方法であって、
前記記録媒体の上面にて存在している反応液の界面に前記顔料インクを接触させる工程と、

20 前記反応液と前記顔料インクとが接触した界面にて、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程と、
を有することを特徴とする記録方法。

3. 予め記録媒体に反応液を付与してから顔料インクを付与して記録を行う記録方法であって、

25 前記記録媒体の上面で前記反応液と前記顔料インクを接触させる工程と、
前記反応液と前記顔料インクが接触した界面で、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程と、

前記記録媒体に対する前記反応液の浸透性を促進させるプロセスとを進行させる工程と、

有することを特徴とする記録方法。

- 5 4. 多価金属塩を含む反応液を付与してから、当該反応液の表面張力よりも低い表面張力を有する顔料インクを付与することにより記録媒体に画像を形成する記録方法であって、

前記記録媒体の上面で前記反応液と前記顔料インクを接触させる工程と、

前記反応液と前記顔料インクが接触した界面で、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程とを有し、

- 10 前記インク及び前記反応液の溶媒成分を浸透させることにより、前記記録媒体を構成する複数の繊維間に跨って当該複数の繊維を被覆する凝集膜を有する画像を形成することを特徴とする記録方法。

5. 多数の繊維で構成される記録媒体に画像が形成された記録物であって、前記画像は、複数の繊維間に跨って当該複数の繊維を被覆する顔料の凝集膜を含むことを特徴とする記録物。

15

6. 多数の繊維で構成される記録媒体に、顔料の凝集膜が形成された記録物であって、

前記凝集膜は、複数の繊維間に跨って当該複数の繊維を被覆するものであることを特徴とする記録物。

20

7. 多数の繊維を含む記録媒体に、顔料の凝集膜が形成されてなる記録物であって、

前記凝集膜は、複数の繊維の凹凸部分に跨って当該凹凸部分を被覆するものであることを特徴とする記録物。

発明の効果

25

本発明によれば、定着性を損なうことなく発色性を向上させた記録方法が提供される。また、この記録方法は、普通紙のような多数の繊維を含む記録媒体

に対して特に有効性が高く、複数の繊維を含む記録媒体に高発色性の画像が形成されてなる記録物を得ることができる。

図面の簡単な説明

- 5 図1はインクジェットプリンタの一例を示す概略斜視図。
図2はインクジェットカートリッジの一例を示す概略斜視図。
図3(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)は本発明のインクジェット記録方法による記録媒体上でのインクの挙動を示した概略断面図。
図4はプリストー法における吸収曲線。
- 10 図5(a)、(b)、(c)及び(d)は凝集物31bが集合して膜状の凝集体31cが形成される様子を示した図。
図6(a)及び(b)は膜状の凝集体31cが記録媒体の表面に定着して凝集膜31dが形成される様子を示した図。
図7は凝集膜31dが形成されない場合の記録媒体表面の様子を示した図。
- 15 図8(a)、(b)及び(c)は記録媒体表面を電子顕微鏡を利用して撮影したときの様子を示した図。

発明の実施の形態

- 以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の
20 インクジェット記録方法について、図3(a)から図8(c)を用いて説明していく。

- 図3(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)は、本発明の基本的な概念を示したものである。図3(a)は、記録媒体10の上面で反応液20と顔料インク30を接触させる工程を表しており、予め反応液20を付与してある記録媒体10に、顔料インク30を付与させて反応液20と接触した瞬間を示している。なお、ここでは、反応液と顔料インクを液状で接触させるという
25

観点および膜状の凝集体を速やかに定着させるという観点から、反応液の浸透性よりも顔料インクの浸透性を高くしている。詳しくは、反応液の表面張力よりも顔料インクの表面張力を低くしているのである。この表面張力の関係は、例えば、反応液と顔料インク中の界面活性剤の含有比率を変えることにより調整可能である。

反応液 20 の付与方法は、本発明では特に規定しないが、周知技術であるインクジェット法による付与が好適に使用できる。また、記録媒体 10 の上面で反応液 20 と顔料インク 30 を接触させるためには、記録媒体 10 に付与される反応液 20 が記録媒体 10 に浸透しきる前に顔料インク 30 を付与する必要がある。言い換えれば、記録媒体の上面にて反応液が液状で存在している間に顔料インクを接触させるのである。そして、このことは本発明の特徴の 1 つである。これを実現するためには、低浸透性の反応液 20 を用いることが好ましい。反応液 20 が記録媒体 10 に対して低い浸透性を有していれば、顔料インク 30 を付与するまでの時間がある程度置くことができるため好適な印字条件を設定しやすい。

記録媒体 10 に対して反応液 20 を低い浸透性にするには、浸透促進剤となる界面活性剤等の添加量を抑制することで達成することができる。一方、記録媒体 10 に対して反応液 20 の浸透性について評価する一つの手法としてプリストー法がある。プリストー法は J A P A N T A P P I 紙パルプ試験方法 No. 51 の『紙及び板紙の液体吸収性試験方法』に記載され、濡れ時間 T_w 、吸収係数 K_a ($\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{m s}^{1/2}$) と粗さ指数 V_r (mL/m^2) が定義されており、多くの市販図書に説明があるため、ここでの詳細な説明は省略するが、吸収曲線の例のみを図 4 に示す。

反応液 20 は、この濡れ時間 T_w が経過した頃から記録媒体 10 に浸透を開始しはじめる。よって浸透が完全に終了しない時間までに顔料インク 30 を付与して反応液 20 と接触させることで、記録媒体の上面にて存在している反応

液の界面に顔料インクを接触させることができる。

よって、反応液 20 と顔料インク 30 を記録媒体 10 に付与する時間差を T_d としたときに、この濡れ時間 T_w との関係が、

$$T_d < 2.0 \times T_w$$

5 である印字条件、好ましくは、反応液 20 が記録媒体 10 に浸透を開始する前とした、

$$T_d < 1.0 \times T_w$$

である印字条件によって、記録媒体 10 の上面又は上方で反応液 10 と顔料インク 30 を接触させることが達成される。

10 但し、本発明における濡れ時間 T_w の算出方法は、図 4 に示すように、吸収係数 K_a を算出するための最小二乗法による近似直線 A と、液体の転移量 V 、粗さ指数 V_r で表される $V = V_r$ の直線 B との交点 A B までの時間としている。また一般的に各種普通紙の液体吸収性は、液体の表面張力を主因子として制御することが可能であること、そして一般的なインクジェット記録方法では、着弾時間差 T_d は数ミリ秒以上であることから、反応液の表面張力は 35 mN/m から 60 mN/m であることが望ましい。

15 次いで、図 3 (b)、(c) 及び (d) は、反応液と顔料インクが接触した界面で膜状の凝集体 31c を形成させる工程を表している。この工程は、前の工程の直後、顔料の凝集物 31b が集合してなる膜状の凝集体 31c を形成することにより、本発明の特徴の一つである。なお、凝集物 31b が集合して膜状の凝集体 31c が形成されていく様子は、下記図 5(a)、(b)、(c) 及び (d) にて詳細に後述する。

20 膜状の凝集体 31c を構成する凝集物 31b を形成するには、顔料インク 30 中に含有されている成分と反応して顔料の凝集を起こさせる必要がある。その最適な手法は、反応液中に多価金属イオンを含有させて凝集させる方法であって、この方法に反応液を低 pH にして酸析現象を利用する方法、カチオン性

有機物質を含有させて凝集させる方法等を併用することもできる。

反応液に含有される多価金属イオン 21 は、顔料インク 30 中のカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン等と衝突することによって反応を起こし、これにより顔料の分散性を低下させ、結果的に、顔料の凝集を生じさせる。この顔料の凝集は、上記衝突の確率を高める程生じ易い。従って、反応液 20 に含有される多価金属イオン 21 は、顔料インク 30 中の多価金属イオン 21 と反応する逆極性イオンの総電荷濃度より多く含有させることが好ましい。

ここでの総電荷濃度とは、反応液では単位質量当たりにおける多価金属イオンの数を、顔料インクでは単位質量当たりにおけるカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン等の逆極性イオンの数で定義している。

そして、このような反応液が記録媒体の上面にて液状で存在している間に顔料インクを接触させると、図 3 (b) で示すように、高い衝突確率のために瞬時に顔料インク 30 中のカルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン等と多価金属イオンの結合が起こり、分散状態にある顔料粒子 31 の電氣的斥力を消失させた顔料粒子 31 a が生成される。そして、図 3 (c) 及び (d) で示すように、顔料粒子 31 a 同士の間働くファンデルワールス引力により、急速に顔料粒子 31 a 同士による凝集物 31 b が形成され、これら凝集物 31 b が集合することによって膜状の凝集体 31 c が形成される。

ここで、凝集物 31 b の集合体である膜状の凝集体 31 c を形成するメカニズムについて、図 5 (a) ~ (d) を用いてより詳細に説明する。図 5 (a) ~ (d) は、図 3 (b) ~ (d) の破線枠で示した部位を拡大した図である。まず、図 5 (a) に示されるように、顔料インク 30 が反応液 20 に接触した直後形成される凝集物 31 b は、反応液 20 の表面を界面活性剤 32 と共に移動していく。反応液 20 の表面を凝集物 31 b と界面活性剤 32 が移動するのは、顔料インク 30 中の界面活性剤 32 の含有率を高くしたことにより、

顔料インク 30 中の界面活性剤 32 が反応液 20 と接触したときに、
反応液 20 の表面を配向移動するからであり、この界面活性剤の流れに伴って凝集物 31b も移動するからである。その後、図 5 (b) に示されるように、凝集物 31b は反応液 20 と記録媒体 10 の境界で止まり、また、後続の凝集物 31b も移動してくる。そして、
図 5 (c) に示されるように、次々と形成される凝集物 31b が反応液 20 の表面に配向していく。最終的には、図 5 (d) に示されるように、凝集物 31b の密度が高まり、反応液 20 の表面で凝集物 31b が集合してなる膜状の凝集体 31c が形成される。

図 3 (a) ~ (f) に戻って、図 3 (e) 及び (f) について説明する。図 3 (e) 及び (f) は、記録媒体 10 に対する反応液 20 の浸透性を促進させるプロセスと、膜状の凝集体 31c を記録媒体 10 の表面に定着させるプロセスをほぼ同時に進行させる工程を時系列的に表したものである。

顔料インク 30 中に含有される界面活性剤 32 に代表される浸透促進剤と溶媒は反応液 20 中に拡散していき、この拡散に伴って、反応液の浸透性が高まり、反応液 20 中の溶媒成分及び顔料インク 30 中の溶媒成分が記録媒体 10 に速やかに浸透していく。

このような浸透促進剤の拡散と反応液の浸透性の変化が、本発明のもう 1 つの特徴である。そして、このプロセスが進行した状態が図 3 (e) であり、最終的には図 3 (f) で示すように、膜状の凝集体 31c が記録媒体 10 (例えば、複数の繊維で構成される普通紙) の表面に覆い被さるように定着して凝集膜 31d を形成する。実際には、普通紙の表面は繊維の凹凸による起伏があるため、図 6 (a) で示されるように、膜状の凝集体 31c が形成された後、反応液 20 中の溶媒成分および顔料インク 30 中の溶媒成分が記録媒体 10 に速やかに浸透して、図 6 (b) で示されるような繊維の凹凸からなる起伏に沿っ

て膜状の凝集体 3 1 c は覆い被さり、最終的には凝集膜 3 1 d となって定着する。このときの凝集膜 3 1 d の特徴として、繊維間の谷部（凹部）を跨いで被覆するようなブリッジ状の凝集膜 3 1 d となっていたり、また凝集膜 3 1 d にクラックが入ることが見られることもある。図 8（a）は、印字していない普通紙表面の電子顕微鏡写真であるが、実際の本発明の記録方法によると、図 8（c）で示されるように凝集膜 3 1 d が普通紙表面を覆う。図 8（c）によれば、凝集膜 3 1 d が複数の繊維に跨って当該複数の繊維を被覆している様子と、凝集膜 3 1 d にクラックが入っている様子が分かる。そして、この工程により、定着性と発色性の両立が図れる。すなわち、反応液 2 0 と顔料インク 3 0 の混合液体成分が記録媒体 1 0 に速やかに浸透していき、膜状の凝集体 3 1 c を記録媒体の表面に速やかに定着させることで、速い定着が達成できる。また、記録媒体の表面に覆い被さるように定着された膜状の凝集体凝集膜 3 1 d により高い発色性が達成できる。

一方、本発明の特徴のそれぞれが欠落した場合について説明する。まず、本発明では記録媒体 1 0 の上面で反応液 2 0 と顔料インク 3 0 を接触させることを特徴事項の一つに挙げているが、この特徴事項を備えない場合、すなわち記録媒体 1 0 の上面でないところで反応液とインクを接触させた場合について説明する。反応液 2 0 を記録媒体 1 0 に含浸させて顔料インク 3 0 と接触させると、殆どの反応は記録媒体 1 0 中で起こるため、顔料粒子の分布は記録媒体 1 0 の表面よりも内部で多くなり、このことにより高発色性を得ることができない。また、反応液の界面での凝集物 3 1 b の生成が起こらないことから、凝集部 3 1 b の集合体である膜状の凝集体 3 1 c が形成されるはずもなく、この理由からも高発色性を得ることができない。更に、記録媒体の裏面から着色剤が透けてみえる裏抜け問題も発生する。

次に、本発明では凝集物 3 1 b が集合してなる膜状の凝集体 3 1 c が形成されることを特徴事項の一つに挙げているが、この特徴事項を備えない場合、す

なわち膜状の凝集体 3 1 c が形成されない場合について説明する。顔料粒子が電氣的斥力を消失して凝集しても膜状にならず、凝集物 3 1 b の状態を維持する場合がある。本発明者らの検討では、この凝集物 3 1 b の大きさは $10\ \mu\text{m}$ 以下の場合が多く、このような状態では、反応液 2 0 と顔料インク 3 0 の液体成分が浸透するに伴って、図 7 で示すように、殆どの凝集物 3 1 b が液体成分と一緒に記録媒体 1 0 の繊維間に流れていくことが分かっている。このため定着性は優れていても、発色性の低い記録物になってしまう恐れがある。

図 8 (b) は、凝集物 3 1 b が普通紙の繊維間に流れ込んだ時の電子顕微鏡写真であるが、図 8 (a) と大差がないように観察され、明らかに図 8 (c) のように凝集膜 3 1 d の形成がなされておらず、発色性の低い記録物となっている。

以上のことをまとめると、本発明では、(i) 多価金属塩を含む反応液が記録媒体上にて液状で存在している間に、反応液の浸透性よりも高い浸透性を有する顔料インクを接触させ、(ii) その接触界面にて、図 5 (d) や図 6 (a) に示されるような凝集物 3 1 b が集合してなる膜状の凝集体 3 1 c を形成するので、(iii) 最終的に、記録媒体表面において図 6 (b) や図 8 (c) に示されるような凝集膜 3 1 c を形成することができる。特に、普通紙のような多数の繊維で構成される記録媒体に対して本発明を適用すれば、複数の繊維に跨って当該複数の繊維を被覆する凝集膜を形成することができる。そして、この凝集膜により高発色性を得るが可能となる。

一方、上述した従来技術には、顔料インクと反応液との接触界面において凝集物 3 1 b が集合してなる膜状の凝集膜 3 1 c を形成することの知見は存在せず、これら従来技術では膜状の凝集膜 3 1 c を形成することはできない。そして、これら従来技術では、膜状の凝集膜 3 1 c の形成がなされていないため、最終的な記録媒体表面には図 7 や図 8 (b) に示されるような凝集物が形成されるに過ぎず、凝集膜が形成されるときのような高発色性を得ることはできな

い。

次に、本発明の特徴のもう一つに挙げた顔料インク中の浸透促進剤が反応液 10 中に拡散することによる反応液の浸透性の変化であるが、もし、浸透促進剤が反応液 10 中に拡散しなかった場合は、反応液の浸透性が変化せず、顔料インク 30 の液体成分は膜状の凝集体 31 c 上に保持される。そのため、印字部は長時間かけて溶媒を乾燥させることになり、定着性が低くなってしまう問題が発生する。また顔料インクに浸透促進剤がない場合も同様で、反応液 20 の浸透性は変化しないために、印字部は長時間に渡って液体を保持することになり定着性が低下する問題が発生する。

次に、本発明における反応液について説明する。本発明における反応液に含有される顔料インクと反応する反応剤として、最も好適なものとして多価金属塩が挙げられる。多価金属塩とは、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成される。そして反応液中では、該多価金属塩の少なくとも一部が解離している。

多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 及び Zn^{2+} 等の二価金属イオン、そして Fe^{3+} 及び Al^{3+} 等の三価金属イオンが挙げられる。また、陰イオンとしては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等が挙げられる。瞬時に反応させて凝集膜を形成するために、反応液中の多価金属イオンの総電荷濃度は、顔料インク中の逆極性イオンの総電荷濃度の 2 倍以上であることが望ましい。

本発明における反応液に使用できる水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリ

コール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が挙げられる。本発明における反応液中における上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、反応液全質量の5~60質量%、更に好ましくは、5~40質量%が好適な範囲である。

また、本発明における反応液には、更に必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤を適宜配合してもかまわないが、浸透促進剤として機能する界面活性剤の選択と添加量は、記録媒体に対する反応液の浸透性を抑制する上で注意が必要である。更に本発明における反応液は、無色であることがより好ましいが、記録媒体上でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上のような本発明における反応液の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近での粘度が1~30cps.の範囲となるように調整されたものが好ましい。

次に顔料インクについて説明する。本発明で使用される顔料インクの顔料は、顔料インク的全質量に対して、質量比で1~20質量%、好ましくは2~12質量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色の顔料としてはカーボンブラックが挙げられ、例えば、ファーネス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40nm、BET法による比表面積が50~300m²/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。

このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No.

900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN1255（以上、コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGULL（以上キャボット製）、ColorBlackFW1、ColorBlackFW18、ColorBlackS170、ColorBlackS150、Printex35、PrintexU（以上、デグッサ製）等があり、何れも好ましく使用することができる。

また、イエローの顔料としては、例えば、C. I. PigmentYellow1、C. I. PigmentYellow2、C. I. PigmentYellow3、C. I. PigmentYellow13、C. I. PigmentYellow16、C. I. PigmentYellow83等が挙げられ、マゼンタの顔料としては、例えば、C. I. PigmentRed5、C. I. PigmentRed7、C. I. PigmentRed12、C. I. PigmentRed48 (Ca)、C. I. PigmentRed48 (Mn)、C. I. PigmentRed57 (Ca)、C. I. PigmentRed112、C. I. PigmentRed122等が挙げられ、シアンの顔料としては、例えば、C. I. PigmentBlue1、C. I. PigmentBlue2、C. I. PigmentBlue3、C. I. PigmentBlue15:3、C. I. PigmentBlue16、C. I. PigmentBlue22、C. I. VatBlue4、C. I. VatBlue6等が挙げられる。勿論、本発明は、これらに限られるものではない。また、以上の他、自己分散型顔料等、新たに製造された顔料も、勿論、使用することが可能である。

また、顔料の分散剤としては、水溶性樹脂ならどのようなものでもよいが、重量平均分子量が1,000～30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000～15,000の範囲のものを使用する。このような分

散剤として、具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性の重合性単量体）からなるブロック共重合体、或いは、ランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。

或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することができる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、顔料インク的全質量に対して0.1～5質量%の範囲で含有させるのが好ましい。

特に、上記したような顔料が含有されている顔料インクの場合には、顔料インクの全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。このようなものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れた顔料インクとすることができるので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7～10のpH範囲とするのが望ましい。

この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記したような顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

本発明で使用される顔料が含有された顔料インクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有

する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数 1～4 のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が 2～6 個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

上記したような水溶性有機溶剤の顔料インク中の含有量は、一般的には、顔料インクの全質量の 3～50 質量%の範囲、より好ましくは 3～40 質量%の範囲で使用する。また、使用される水の含有量としては、顔料インクの全質量の 10～90 質量%、好ましくは 30～80 質量%の範囲とする。

また、本発明における顔料インクとしては、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つ顔料インクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することができる。特に浸透促進剤として機能する界面活性剤

は、記録媒体に反応液と顔料インクの液体成分を速やかに浸透させる役割を担うための適量を添加する必要がある。添加量の例としては、0.05～10質量%、好ましくは0.5～5質量%が好適である。

5 アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般に使用されているものを何れも好ましく使用することができる。

10 上記したような顔料が含有された顔料インクの作製方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂と水とが少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、混合攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤及び上記で挙げたような適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用する顔料インクとする。

15 尚、分散剤として前記したようなアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

20 また、顔料が含有されている顔料インクの作製方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し、分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行うのが効果的である。即ち、このようなプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することができるため、好ましい。

25 上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用される。このようなものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル及びコ

ボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

また、顔料が含有されている顔料インクをインクジェット記録方法では、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料を用いるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルタや遠心分離機等で分級すること、及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

次に本発明のインクジェット記録方法について説明する。上記した構成を有する反応液と顔料インクの液体組成物を適用することが好適な液体組成物カートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録装置、及びこれらの装置に好適に用いられる液体吐出ヘッドの構成の具体例を、図1および図2を参照しながら説明する。

図1は、本発明で使用するインクジェット記録装置に好適な、吐出時に気泡を大気と連通する吐出方式のインクジェット記録ヘッドとしての液体吐出ヘッド、及びこのヘッドを用いる液体吐出装置としてのインクジェットプリンタの一例の要部を示す概略斜視図である。

図1においては、インクジェットプリンタは、ケーシング1008内に長手方向に沿って設けられる記録媒体としての用紙1028を、図中に示した矢印Pで示す方向に間欠的に搬送する搬送装置1030と、該搬送装置1030による用紙1028の搬送方向Pに略直交する矢印S方向に略平行に、ガイド軸1014に沿って往復運動せしめられる記録部1010と、記録部1010を往復運動させる駆動手段としての移動駆動部1006とを含んで構成されている。

移動駆動部1006は、所定の間隔をもって対向配置される回転軸に配されるプーリ1026a、1026b、及びプーリに巻きかけられるベルト1016、ローラユニット1022a、1022b、及びローラユニットに略平行に

配置され記録部 1010 のキャリッジ部材 1010a に連結されるベルト 1016 を順方向及び逆方向に駆動させるモータ 1018、とを含んで構成されている。

モータ 1018 が作動状態とされてベルト 1016 が図 1 の矢印 R 方向に回転したとき、記録部 1010 のキャリッジ部材 1010a は、図 1 の矢印 S 方向に所定の移動量だけ移動される。また、モータ 1018 が作動状態とされてベルト 1016 が図中に示した矢印 R 方向とは逆方向に回転したとき、記録部 1010 のキャリッジ部材 1010a は、図 1 の矢印 S 方向とは反対の方向に所定の移動量だけ移動されることとなる。

更に、移動駆動部 1006 の一端部には、キャリッジ部材 1010a のホームポジションとなる位置に、記録部 1010 の吐出回復処理を行うための回復ユニット 1026 が、記録部 1010 のインク吐出口配列に対向して設けられている。

記録部 1010 は、インクジェットカートリッジ（以下単に「カートリッジ」という場合がある）1012Y、1012M、1012C 及び 1012B が各色、例えば、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック顔料を含有した顔料インクとして、1012S が反応液として、キャリッジ部材 1010a に対して着脱自在に備えられる。

図 2 は、上述のインクジェット記録装置に搭載可能なインクジェットカートリッジの一例を示す。本例におけるカートリッジ 1012 は、シリアルタイプのものであり、インクジェット記録ヘッド 100 と、インク等の液体を収容する液体タンク 1001 とで主要部が構成されている。

インクジェット記録ヘッド 100 は、液体を吐出するための多数の吐出口 83.2 が形成されており、液体組成物等の液体は、液体タンク 1001 から図示しない液体供給通路を介して液体吐出ヘッド 100 の共通液室（不図示）へと導かれるようになっている。図 2 に示したカートリッジ 1012 は、インクジ

ジェット記録ヘッド100と液体タンク1001とを一体的に形成し、必要に応じて液体タンク1001内に液体を補給できるようにしたものであるが、この液体吐出ヘッド100に対し、液体タンク1001を交換可能に連結した構造を採用するようにしてもよい。

- 5 本発明の記録方法は、特にインクジェット記録方式の中でも、熱エネルギーを利用して飛翔的液滴を形成し、記録を行うインクジェット方式の記録ヘッドや記録装置において、優れた効果をもたらすものである。その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4,723,129号明細書及び同第4,740,796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。

10 この方式は、いわゆるオンデマンド型及びコンティニュアス型の何れにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体（インク）が保持されているシートや液路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応して膜沸騰を超える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、記録
15 ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的に、この駆動信号に一対一で対応した液体（インク）内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長及び収縮により吐出用開口を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの液滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気
20 泡の成長収縮が行なわれるので、特に応答性に優れた液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。

 この際のパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4,463,359号明細書及び同第4,345,262号明細書に記載されているようなものが適している。尚、上記熱作用面の温度上昇率についての発明に関する米国特許第
25 4,313,124号明細書に記載されている条件を採用すると、更に、優れた記録を行なうことができる。

本発明で使用するインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録装置を構成する記録ヘッドの構成としては、上記に挙げた各明細書に開示されているような吐出口、液路及び電気熱変換体の組み合わせ構成（直線状液流路又は直角液流路）の他に、熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4, 558, 333号明細書及び米国特許第4, 459, 600号明細書を用いた構成のものを使用することも好ましい。

加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基づいた構成としても有効である。

更に、記録装置が記録できる最大範囲の記録媒体の幅に対応した長さを有するフルラインタイプの記録ヘッドとしては、上述した明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組み合わせによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個の記録ヘッドとしての構成の何れでもよい。

加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電氣的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、或いは記録ヘッド自体に一体的にインクタンクが設けられたカートリッジタイプの記録ヘッドを用いることもできる。

また、本発明のインクジェット記録装置に設けられる、記録ヘッドに対しての回復手段、予備的な補助手段等を付加することは、本発明の効果を一層安定できるので好ましいものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対してのキャッピング手段、クリーニング手段、加圧或いは吸引手段、電気熱変換体或いはこれとは別の加熱素子、或いはこれらの組み合わせによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードを行うことも安定した記録を行うために有効である。

（実施例）

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載において、「部」又は「%」とあるものは特に断わらない限り質量基準である。先ず下記に述べるようにして、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むブラック（K）、シアン（C）、マゼンタ（M）、及びイエロー（Y）の各色インクである顔料インクを得た。

（顔料インク）

＜顔料分散液の作製＞

- ・ スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体
（酸価 240、重量平均分子量＝5,000） 1.5部
- ・ モノエタノールアミン 1.0部
- ・ ジエチレングリコール 5.0部
- ・ イオン交換水 81.5部

【0079】

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック（MCF88、三菱化成製）10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・ 分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
- ・ 粉碎メディア：ジルコニウムビーズ、1mm径
- ・ 粉碎メディアの充填率：50%（体積比）
- ・ 粉碎時間：3時間

更に、遠心分離処理（12,000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液とした。

＜顔料インクK1の作製＞

上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製して顔料インクとした。このときの表面張力は34mN/mで

あった。

- ・ 上記顔料分散液 30.0 部
- ・ グリセリン 10.0 部
- ・ エチレングリコール 5.0 部
- 5 ・ N-メチルピロリドン 5.0 部
- ・ エチルアルコール 2.0 部
- ・ アセチレノールEH（川研ファインケミカル製） 1.0 部
- ・ イオン交換水 47.0 部

（顔料インク C1、M1、Y1）

- 10 顔料インク K1 の調製の際に使用したカーボンプラック（MCF88、三菱化成製） 10 部を、下記表 1 の顔料に代えた以外は、顔料インク K1 の調製と同様にして顔料を含有した顔料インク C1、M1 及び Y1 を調製した。このときの表面張力はそれぞれ、32 mN/m、31 mN/m、及び 33 mN/m であった。

15 表 1

着色顔料インク C1	ピグメントブルー 15
着色顔料インク M1	ピグメントレッド 7
着色顔料インク Y1	ピグメントイエロー 74

<顔料インク K2 の作製>

上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製して顔料インクとした。このときの表面張力は 51 mN/m であった。

- 20 ・ 上記顔料分散液 30.0 部
- ・ グリセリン 10.0 部
- ・ エチレングリコール 5.0 部

- ・ N-メチルピロリドン 5. 0 部
- ・ エチルアルコール 2. 0 部
- ・ アセチレノールEH（川研ファインケミカル製） 0. 1 部
- ・ イオン交換水 4 7. 9 部

5 (顔料インク C 2、M 2、Y 2)

顔料インク K 2 の調製の際に使用したカーボンプラック（MCF 8 8、三菱化成製） 1 0 部を、下記表 2 の顔料に代えた以外は、顔料インク K 2 の調製と同様にして顔料を含有した顔料インク C 2、M 2 及び Y 2 を調製した。このときの表面張力はそれぞれ、5 0 mN/m、5 1 mN/m、及び 4 8 mN/m で

10 あった。

表 2

着色顔料インク C 2	ピグメントブルー 1 5
着色顔料インク M 2	ピグメントレッド 7
着色顔料インク Y 2	ピグメントイエロー 7 4

(反応液 S 1 ～ S 6)

次に下記の成分を混合溶解した後、更にポアサイズが 0. 2 2 μ m のメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過

15 し、pH が 3. 8 に調整されている反応液 S 1 を得た。同様に、下記表 3 に示す組成の反応液 S 2 ～ S 6 を調製した。

表 3

(単位：部)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
ジエチレングリコール	10	10	10	10	10	10
メチルアルコール	5	5	5	5	5	5
硝酸Mg	3	3	3	3	3	0.5
アセチレノールEH (川研ファインケミカル社製)	0.1	0.3	0.5	1	2	0.1
イオン交換水	81.9	81.7	81.5	81	80	84.4

次に、反応液S1からS5の塗れ時間 T_w (m s e c) をプリストー法により測定した。測定には、動的浸透性試験装置 (東洋精機製作所製) を用いて吸収係数 K_a を粗さ指数とともに測定した。測定した塗れ時間 T_w (m s e c) の結果を表4に示す。ここで濡れ時間 T_w の算出方法は、図4に示すように、吸収係数 K_a を算出するための最小二乗法による近似直線Aと、液体の転移量 V 、粗さ指数 V_r で表される $V=V_r$ の直線Bとの交点ABまでの時間とした。

表 4：塗れ時間 T_w

反応液	塗れ時間 (単位：ミリ秒)
S 1	9 0
S 2	7 5
S 3	3 0
S 4	7
S 5	2

[実施例 1]

反応液S1と、顔料インクK1、C1、M1、Y1を用いて、普通紙であるPB用紙 (キヤノン製) に反応液S1を先に付与させた後、反応液S1と顔料

インクK 1、C 1、M 1、Y 1とを付与させるまでの時間差T dを順に5、10、15、20ミリ秒となるように反応液S 1と接するように顔料インクK 1、C 1、M 1、Y 1を付与させて各色が1 cm角のベタ印字となる印字物1 Aを作成した。

- 5 ここで用いた記録ヘッドは、1, 200 d p i の記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数15 k H z とした。また、1 ドット当たりの吐出体積は、夫々4 p l のヘッドを使用した。また、印字テストの際の環境条件は、25℃ / 55% R H に統一してある。

- 10 作成した印字物のブリーディングはよく、色間の滲みはなかった。そして印字してから約5秒経過後に別の紙のエッジ部で印字部を擦ったところ、印字画像が流れることはなかった。また、印字部の光学濃度を反射濃度計R D - 19 I (G r e t a g M a c b e t h 製) で測定したところ、顔料インクK 1、C 1、M 1、Y 1の順に、1. 2、1. 1、1. 2、1. 1の反射濃度を得た。

[比較例1]

- 15 反応液はなしで顔料インクK 1、C 1、M 1、Y 1を用いて、普通紙であるP B 用紙(キヤノン製)に顔料インクK 1、C 1、M 1、Y 1を付与させて印字物1 Bを作成した。

- 20 実施例1と同様な評価をしたところ、印字画像が流れることはなかったが、反射濃度は、顔料インクK 1、C 1、M 1、Y 1の順に、0. 8、0. 7、0. 7、0. 6であった。実施例1と比べると明らかに実施例1の方が発色性が高いことが分かった。

[比較例2]

- 25 次に反応液S 6を用いて実施例1と同様な方法により印字物1 Cを得た。そして実施例1と同様な評価をしたところ、印字画像が流れることはなかったが、反射濃度は、顔料インクK 1、C 1、M 1、Y 1の順に、0. 95、0. 8、0. 9、0. 8であった。作成した印字物のブリーディングは比較例1より良

かったが、発色性は実施例 1 と比べると明らかに実施例 1 の方が高かった。

また、実施例 1 と比較例 1 及び 2 で作成した印字物 1 A、1 B、1 C を電界放射走査顕微鏡 J S M - 6 7 0 0 F (J E O L 製) により、5, 0 0 0 倍の倍率で印字物の表面を観察したところ、表面に存在する顔料粒子の量は、印字物

5 1 A、1 B、1 C の発色性の順と同じであり、印字物 1 A が最も多く、普通紙の繊維上面にまで顔料粒子が定着していた。比較例 1 及び 2 の印字物 1 B、1 C では、顔料粒子が繊維に付着している割合が少なく、繊維表面が露出している箇所が多く観察された。

[比較例 3]

10 次に、実施例 1 において、顔料インク K 1、C 1、M 1、Y 1 を顔料インク K 2、C 2、M 2、Y 2 に代えて、実施例 1 と同様な手法で印字物 1 D を作成した。そして実施例 1 と同様に別の紙のエッジ部で印字部を擦ったところ印字画像が流されて画像が乱れた。更に 6 0 秒後に擦った場合でも印字画像は乱れた。よって定着性が低い結果となった。

15 またマイクロスコープ V H - 7 0 0 0 (キーエンス製) で印字物 1 A と 1 D を 5 0 0 倍で観察したところ、印字物 1 A は、P B 用紙表面を顔料が均一に覆っているように観察され、均一な色として視認できているのに対して、印字物 1 D は顔料インクのドットが小さく、所々で下地が露出している箇所が観察された。

20 [実施例 2]

作製した顔料インク C 1 と、反応液 S 1 を用いて、普通紙である P B 用紙 (キヤノン製) に反応液 S 1 を先に付与させた後、反応液 S 1 と顔料インク C 1 を付与させるまでの時間差 T d の条件を変化させながら、反応液 S 1 に接するように顔料インク C 1 を付与させて幾つかの印字物を作成した。

25 変化させた時間差 T d は、5、1 0、2 0、5 0、8 0、1 4 0、1 8 0 ミリ秒とした。ここで用いた記録ヘッドは、1, 2 0 0 d p i の記録密度を有し、

駆動条件としては、駆動周波数 15 kHz とした。また、1 ドット当たりの吐出体積は、夫々 4 p l のヘッドを使用した。また、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RH に統一してある。

[実施例 3]

- 5 実施例 2 と同様な手法で、反応液 S 1 を S 2 に代えて、時間差 T d を 5、10、20、50、80、140 ミリ秒として印字物を作成した。

[実施例 4]

実施例 2 と同様な手法で、反応液 S 1 を S 3 に代えて、時間差 T d を 5、10、20、50 ミリ秒として印字物を作成した。

- 10 [実施例 5]

実施例 2 と同様な手法で、反応液 S 1 を S 4 に代えて、時間差 T d を 5、10 ミリ秒として印字物を作成した。

[比較例 4]

- 15 実施例 2 と同様な手法で、時間差 T d を 300 ミリ秒として印字物を作成した。

[比較例 5]

実施例 3 と同様な手法で、時間差 T d を 180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

[比較例 6]

- 20 実施例 4 と同様な手法で、時間差 T d を 80、140、180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

[比較例 7]

実施例 5 と同様な手法で、時間差 T d を 20、50、80、140、180、300 ミリ秒として印字物を作成した。

- 25 [比較例 8]

実施例 2 と同様な手法で、反応液 S 1 を S 5 に代えて、時間差 T d を 5、1

0、20、50、80、140、180、300ミリ秒として印字物を作成した。

次に実施例2～5及び比較例4～8で作成した印字物を下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。

5 1. 画像濃度

実施例2～5、比較例4～8で作成したベタ画像について、反射濃度を反射濃度計にて測定した結果を表5に示す。

評価基準は以下の通りである。

A：反射濃度が1.0以上。

10 B：反射濃度が0.85以上1.0未満。

C：反射濃度が0.85未満。

表5：時間差Tdと画像濃度の関係（各色共通）

反応液	時間差Td (msec)							
	5	10	20	50	80	140	180	300
S1	A	A	A	A	A	B	B	C
S2	A	A	A	A	B	B	C	C
S3	A	A	A	B	C	C	C	C
S4	A	B	C	C	C	C	C	C
S5	C	C	C	C	C	C	C	C

15 2. 裏抜け

画像濃度と同様にして裏抜けの評価を行った。但し測定する個所は、記録媒体の印字部の裏面を測定した。その結果を表6に示す。

評価基準は以下の通りである。

A：反射濃度が、0.2未満。

B：反射濃度が、0.2以上0.4未満。

C：反射濃度が、0.4以上0.6未満。

D：反射濃度が、0.6以上。

表6：時間差T_dと裏抜けの関係（各色共通）

反応液	時間差T _d (msec)							
	5	10	20	50	80	140	180	300
S1	A	A	A	A	A	B	B	C
S2	A	A	A	A	B	B	D	D
S3	A	A	A	B	D	D	D	D
S4	A	B	D	D	D	D	D	D
S5	D	D	D	D	D	D	D	D

5

以上を纏めると、画像濃度と裏抜けには相関があることが分かり、反応液S1からS5と記録媒体の物性を表した表4と、印字物の評価結果を表した表5と表6から、記録媒体に対する反応液S1からS5の塗れ時間T_wと、顔料インクC1と反応液S1からS5とを付与させるまでの時間差T_dとの関係が、

10

$T_d < 2.0 \times T_w$

であり、好ましくは、

$T_d < 1.0 \times T_w$

となる実施例2～5において、画像濃度及び裏抜けに優れた画像を得ることができ、比較例4～8においては濃度が出なかった。

15

請 求 の 範 囲

1. 多価金属塩を含む反応液を付与した後に、顔料インクを付与して記録を行う記録方法であって、

- 5 前記記録媒体の上面に付与された反応液に対し、当該反応液の表面張力よりも低い表面張力を有する前記顔料インクを付与させる工程と、
前記反応液と前記顔料インクとが接触した界面にて、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程と、
を有することを特徴とする記録方法。

- 10 2. 顔料インクと、当該顔料インクよりも高い表面張力を有し且つ当該顔料インクを凝集させる多価金属塩を含む反応液とを用いて記録媒体に記録を行う記録方法であって
前記反応液を前記記録媒体に付与する工程と、
前記記録媒体の上面にて液状で存在している反応液に前記顔料インクを接触さ
15 せるよう、前記顔料インクを前記記録媒体に付与する工程と
を有することを特徴とする記録方法。

3. 多価金属塩および界面活性剤を含む反応液を記録媒体に付与してから、当該反応液の界面活性剤の含有率よりも高い含有率で界面活性剤を含む顔料インクを付与することで前記記録媒体に記録を行う記録方法であって、

- 20 前記記録媒体の上面にて存在している反応液の界面に前記顔料インクを接触させる工程と、
前記反応液と前記顔料インクとが接触した界面にて、凝集物が集合してなる膜状の凝集体を形成させる工程と、
を有することを特徴とする記録方法。

- 25 4. 予め記録媒体に反応液を付与してから顔料インクを付与して記録を行う記録方法であって、

前記記録媒体の上面で前記反応液と前記顔料インクを接触させる工程と、
前記反応液と前記顔料インクが接触した界面で、凝集物が集合してなる膜状の
凝集体を形成させる工程と、
前記記録媒体に対する前記反応液の浸透性を促進させるプロセスとを進行させ
5 る工程と、
有することを特徴とする記録方法。

5. 多価金属塩を含む反応液を付与してから、当該反応液の表面張力よりも
低い表面張力を有する顔料インクを付与することにより記録媒体に画像を形成
する記録方法であって、

10 前記記録媒体の上面で前記反応液と前記顔料インクを接触させる工程と、
前記反応液と前記顔料インクが接触した界面で、凝集物が集合してなる膜状の
凝集体を形成させる工程とを有し、
前記インク及び前記反応液の溶媒成分を浸透させることにより、前記記録媒体
を構成する複数の繊維間に跨って当該複数の繊維を被覆する凝集膜を有する画
15 像を形成することを特徴とする記録方法。

6. 多数の繊維で構成される記録媒体に画像が形成された記録物であって、
前記画像は、複数の繊維間に跨って当該複数の繊維を被覆する顔料の凝集膜を
含むことを特徴とする記録物。

7. 多数の繊維で構成される記録媒体に、顔料の凝集膜が形成された記録物
20 であって、
前記凝集膜は、複数の繊維間に跨って当該複数の繊維を被覆するものであるこ
とを特徴とする記録物。

8. 多数の繊維を含む記録媒体に、顔料の凝集膜が形成されてなる記録物で
あって、
25 前記凝集膜は、複数の繊維の凹凸部分に跨って当該凹凸部分を被覆するもので
あることを特徴とする記録物。

1 / 6

FIG. 1

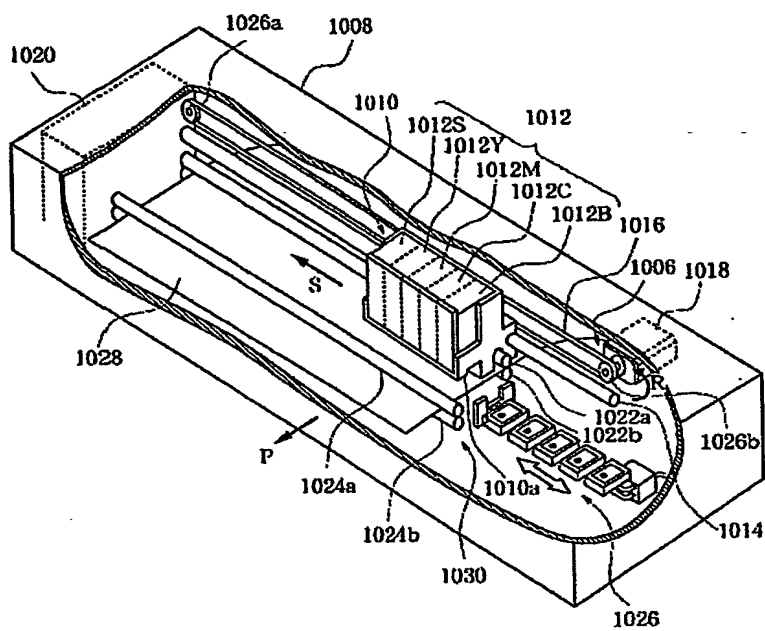


FIG. 2

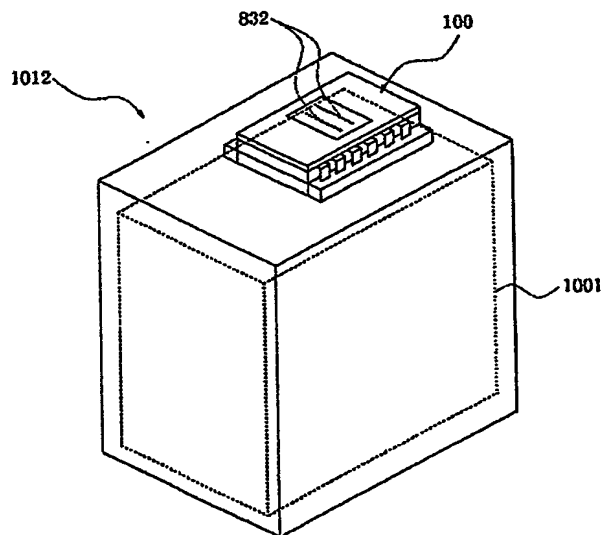
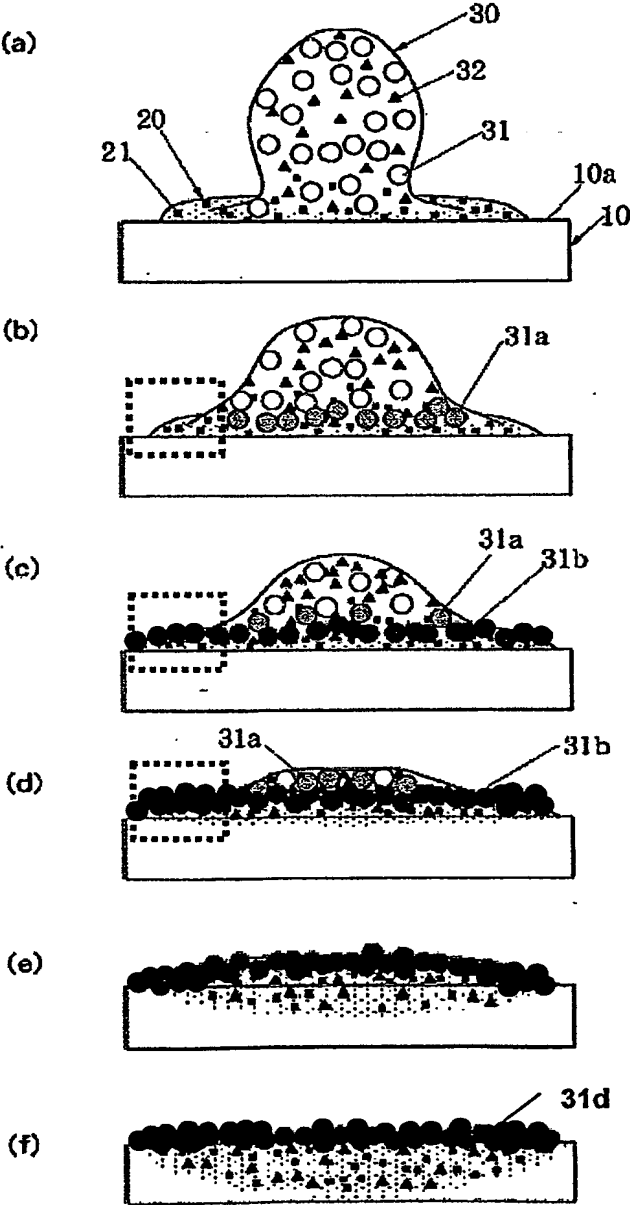
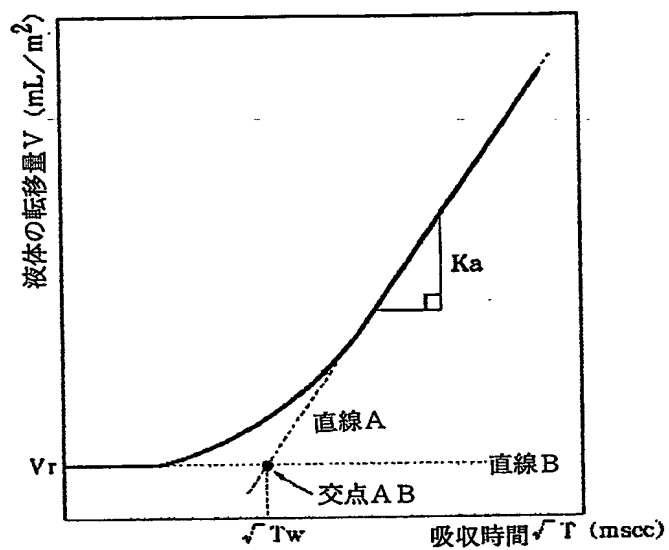


FIG. 3

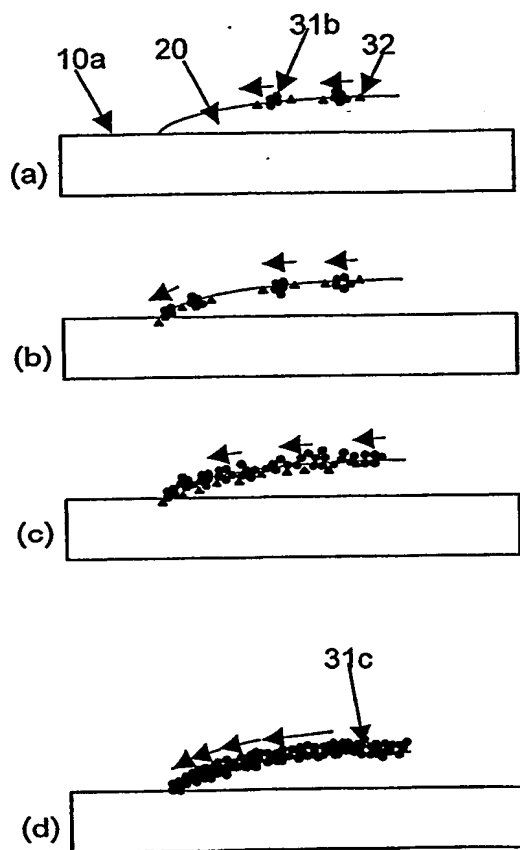


3 / 6

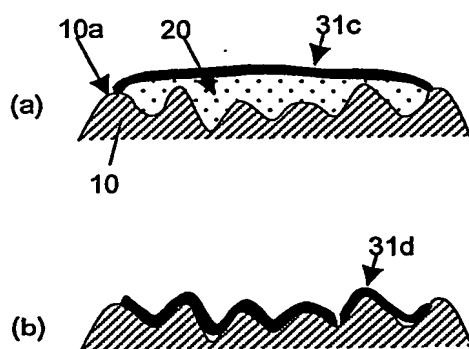
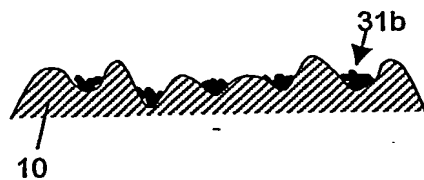
FIG. 4



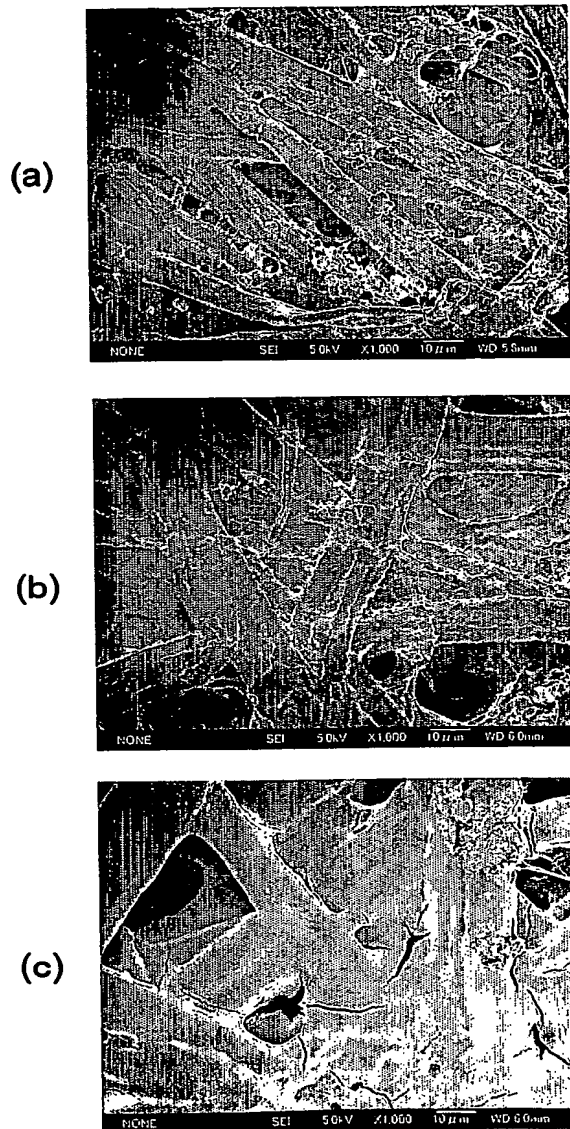
4 / 6

FIG. 5

5 / 6

FIG. 6*FIG. 7*

6 / 6

FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ B41M5/00, B41J2/01, G03G9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 885744 A1. (Seiko Epson Corp.), 23 December, 1998 (23.12.98), Table 5 & WO 98/30398 A1	1-8
X	US 6086197 A (Seiko Epson Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), Tables 5, 6 & JP 10-195404 A	1-8
X Y	US 6238045 B1 (Canon Kabushiki Kaisha), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text; all drawings & JP 10-291359 A	4, 6-8 1-3, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2004 (20.01.04)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-291305 A (Canon Kabushiki Kaisha), 04 November, 1998 (04.11.98), Full text; all drawings (Family: none)	4, 6-8 1-3, 5
X	US 5635325 A (Canon Kabushiki Kaisha), 03 June, 1997 (03.06.97), Full text; all drawings & JP 8-50368 A	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01, G03G9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 885744 A1 (Seiko Epson Corporation) 1998. 12. 23, Table 5 & WO 98/30398 A1	1-8
X	US 6086197 A (Seiko Epson Corporation) 2000. 07. 11, Table 5 and 6 & JP 10-195404 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 6238045 B1 (Canon Kabushiki Kaisha) 2001.05.29, 全文全図 & JP 10-291359 A	4, 6-8 1-3, 5
X Y	JP 10-291305 A (キヤノン株式会社) 1998.11.04, 全文全図 (ファミリーなし)	4, 6-8 1-3, 5
X	US 5635325 A (Canon Kabushiki Kaisha) 1997.06.03, 全文全図 & JP 8-50368 A	6-8